

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilan.

5

Es besteht seit geraumer Zeit ein großes Interesse an einer wirtschaftlichen Methode zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die genannten Verbindungen sind von hoher wirtschaftlicher Bedeutung, da sie
10 beispielsweise industriell als Haftvermittler zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien (sog. adhesion promoter, coupling agents, crosslinker) eingesetzt werden.

Zur Herstellung werden dabei Verfahren bevorzugt, bei denen von
15 wenig oder gänzlich ungefährlichen Edukten ausgegangen wird, um so die Handhabung und Durchführung zu erleichtern. Bei den bisher eingesetzten Verfahren werden Isocyanatoorganosilane jedoch in relativ geringen Mengen und in wenig effizienten und teuren Prozessen hergestellt.

20

So werden beispielsweise bei dem in US 6,008,396 beschriebenen Verfahren Carbamatoorganosilane in inerten heißen Medien unter Abspaltung von Alkohol in die Isocyanate umgewandelt. Dieser Prozess kann jedoch nur semi-kontinuierlich betrieben werden,
25 da die Konzentration an Verunreinigungen im Medium bereits nach kurzer Zeit in einer Art und Weise ansteigt, dass die gewünschte Reinheit Produktes nicht mehr gewährleistet ist.

Bei dem in US 3,598,852 beschriebenen Verfahren werden Carbamatoorganosilane im Vakuum verdampft und das gebildete Isocyanatosilan kontinuierlich abdestilliert.
30

Bei dem in EP 1010704 A2 beschriebenen Verfahren werden Carbamatoorganosilane in flüssiger Phase thermisch unter Katalyse von Sn(II)-Chlorid zu den entsprechenden Isocyanatoorganosilanen gespalten. Als nachteilig bei diesem Prozess erweist sich insbesondere das sehr aufwendige Verfahren zur Isolierung und Reinigung der gewünschten Produkte, was in der Folge zu niedrigen Ausbeuten führt und somit für eine großtechnische Umsetzung uninteressant erscheint.

Aus EP 649850 B1 ist die thermische Spaltung (Thermolyse) von Carbamatoorganosilanen in der Gasphase unter Normal- oder reduziertem Druck bekannt. Die durch dieses Verfahren erhältlichen Ausbeuten, insbesondere an Isocyanatomethylorganosilanen sind jedoch unter den dort beschriebenen Bedingungen unbefriedigend.

Es bestand daher die Aufgabe eine weiteres Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen bereit zu stellen, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme löst.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung induziert wird.

Gegenstand der Erfindung ist eine Verfahren zur Herstellung von Isocyanatorganosilanen durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.

Unter dem Begriff "Mikrowellen" sind dabei elektromagnetische Schwingungen mit einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz zu verstehen.

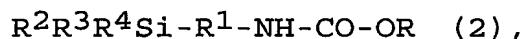
In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1)



wobei

R einen einwertigen C₁-C₁₀-Alkylrest,

10 R¹ einen zweiwertigen C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest und
R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander einen Methyl-,
Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder
i-Propoxyrest bedeuten,
durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen der allgemeinen
15 Formel (2)



hergestellt werden.

20

Das erfindungsgemäßen Verfahren bietet hinsichtlich der erzielbaren Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität signifikante Vorteile gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

25

Bei dem Verfahren werden aus den Carbamatoorganosilanen, insbesondere solchen der allgemeinen Formel (2) durch Thermolyse allgemein C₁-C₁₀-Alkohole der allgemeinen Formel ROH abgespalten, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, 30 Pentanol, Hexanol, Isohexanol, Cyclohexanol und 2-

Ethylhexanol. Bevorzugt werden Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Methanol abgespalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich generell auch
5 bislang nur schwer und in mäßigen Ausbeuten erhältliche Isocyanatoorganosilane enthaltend kurzkettige Spacer zwischen dem Si-Atom und der Isocyanat-Funktion herstellen, insbesondere solche Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1) in denen R^1 für Methylen steht.

10

Als Spacer R^1 zwischen der Organosilylgruppe und der Carbamatogruppe können generell lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_6 -Kohlenwasserstoffgruppen eingesetzt werden. Bevorzugte Spacer R^1 sind Alkylreste, insbesondere lineare
15 Alkylreste, besonders bevorzugt werden Methylen, Ethylen und Propylen eingesetzt.

R^2 , R^3 und R^4 sind vorzugsweise Methyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyreste.

20

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel 1, bei denen

R^2 , R^3 = Methoxy, R^4 = Methyl und R^1 = Methylen; oder

25 R^2 = Methoxy, R^3 = Ethoxy, R^4 = Methyl und R^1 = Methylen; oder

R^2 , R^3 = Ethoxy, R^4 = Methoxy und R^1 = Methylen; oder

R^2 , R^3 = Methoxy, R^4 = Ethoxy und R^1 = Methylen bedeuten,

in hohen Ausbeuten und Reinheiten hergestellt werden.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Als Katalysatoren kommen grundsätzlich homogene und heterogene Katalysatoren gleichermaßen in Betracht.

5

Geeignete homogene Katalysatoren sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend lösliche Zinn-, Blei-, Cadmium-, Antimon-, Wismut-, Titan-, Zirkonium-, Niob-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Nickel-,
10 Kupfer- und Zinkverbindungen sowie lösliche organische Stickstoffbasen.

Insbesondere eignen sich 1,4-Diazabicyklo(2,2,2)oktan, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat, Dibutylzinndiacetat und Di-
15 methylzinndichlorid.

Als heterogene Katalysatoren können allgemein Metalle und/oder Verbindungen enthaltend Elemente ausgewählt aus der Gruppe Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na,
20 K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La, Lanthanide, Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd, Fe, N, B, C, und deren Mischungen und Legierungen enthaltend die vorgenannten Elemente verwendet werden.

25

Bevorzugte heterogene Katalysatoren sind Oxide, Hydroxyde, Hydroxid-oxide, Mischoxide, Acetate, Formiate, Oxalate, Tartrate, Citrate, Nitrate, Carbonate oder Mischungen der vorgenannten Verbindungen eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der
30 Gruppe enthaltend Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti,

V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La, Lanthanide, Pd, Pt, Rh, Cu, Ag, Au und Cd.

Insbesondere eignen sich heterogene Katalysatoren enthaltend
5 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , BaO, CaO, MgO, CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO, V_2O_4 , MnO_2 , NiO, In_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO, Co_3O_4 , $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, MgO/CsOH, MgO/NaOH, Aluminosilicate, insbesondere Zeolithe in unterschiedlichen Porengrößen, Cordierit der Zusammensetzung $2 \text{MgO} * 2 \text{Al}_2\text{O}_3 * 5 \text{SiO}_2$,
10 Heteropolysäuren, Kohlenstoffmodifikationen, z. B. Graphit, Übergangsmetallnitride, -boride, -silicide und carbide.

Diese Metalle, Metallverbindungen oder deren Mischungen können
15 auch auf poröse oder unporöse Trägermaterialien aufgebracht werden. Besonders geeignete Träger aus inerten refraktorischen Materialien sind oxidische- und nichtoxidische Keramik, SiO_2 , Kohlenstoff, Aluminosilikate, Magnesium-Aluminosilikate oder beständige metallische Werkstoffe, insbesondere Glaswolle, Quarzwolle, Keramiken, oxidischen Massen, wie SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder
20 Steatit.

Die Katalysatorträger können dabei in Form unregelmäßiger Granulate, Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, Zylinder, Trilobs oder
25 der Monolithe eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird allgemein mit Mikrowellen im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz insbesondere in den
30 ISM-Frequenzbänder mit den Mittelfrequenzen von 896 MHz, 915 MHz, 922 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz, 24,1 GHz, 61 GHz, 122 GHz, 245

GHZ, besonder bevorzugt bei 915 MHz, 2,45 GHz und 5,8 GHz durchgeföhrt. Die Mikrowellen werden mit Generatoren mit bekannten Aktivkomponenten wie Elektronenröhren wie z.B. Magnetron, Klystron, Gyrotron oder Halbleiterverstärkern erzeugt. Bevorzugt sind luft- oder wassergekühlte Magnetrone mit Einzelsendeleistungen von 100 W bis 100 kW, besonder bevorzugt 300 W bis 30 kW. Die Reaktion, initiiert durch die Bestrahlung der Edukte mit Mikrowellen muss in einem Reaktionsraum durchgeföhrt werden, der für die Bestrahlung mit Mikrowellen geeignet ist. Als Material für den Reaktionsraum kommen chemisch beständige Materialien, die für Mikrowellen durchlässig sind in Frage wie z.B. mikrowellentransparente Gläser, Quarzglas, mikrowellentransparente oxydische Keramik, mikrowellentransparente nichtoxydische Keramik oder chemisch beständige Materialien, die für Mikrowellen undurchlässig sind wie z.B. Metalle die zur Einstrahlung der Mikrowellen mit Fenstern aus mikrowellentransparentem Material wie z.B. mikrowellentransparente Gläser, Quarzglas, mikrowellentransparenter oxydischer Keramik, mikrowellentransparenter nichtoxydischer Keramik ausgerüstet sind. Die Mikrowellen werden über bekannte Komponenten wie Launcher, Hohlleiter, Tuner, Zirkulatoren, Isolatoren, Schlitzantennen, Irisblenden oder direkt Generator strahlend in den Reaktionsraum eingekoppelt.

Der Reaktionsraum kann frei oder mit Einbauten versehen sein. Die Einbauten beeinflussen die Strömungs-, Temperatur- und Mikrowellenverteilung im Reaktionsraum. Die Einbauten können aus mikrowellentransparentem Material wie mikrowellentransparenten Gläsern, Quarzglas, mikrowellentransparenter oxydischer Keramik, mikrowellentransparenter nichtoxydischer Keramik bestehen und beeinflussen dann nur die Fluidströmung im Reaktionsraum. Bestehen die Einbauten aus mikrowellenreflektierendem Material

(z.B. gut leitfähige Metalle, Graphit) oder mikrowellenabsorbierenden Materialien (spezielle Keramiken, Siliziumcarbid, magnetische Werkstoffe oder elektrische Widerstandsmaterialien) wird auch die Mikrowellen- und Temperaturverteilung beeinflusst.

In den Reaktionsraum kann bei optionaler Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart eines Katalysators zusammen mit den Einbauten oder alleine einer oder mehrere der oben angeführten heterogenen Katalysatoren eingebracht sein oder kontinuierlich eingebracht werden.

Der Reaktionsraum kann auch so ausgebildet werden, dass der gesamte Reaktionsraum oder ein Teil des Reaktionsraumes mit einem fluidisierten Feststoff gefüllt ist, wobei der Feststoff als Mikrowellenabsorber, Wärmeträger und/oder Katalysator wirken kann.

Zur allgemeinen Gestaltung von Mikrowellenbestrahlungssystemen sei an dieser Stelle auch auf Literatur wie A. Mühlbauer, "Industrielle Elektrowärmetechnik", Essen Vulkan-Verlag, 1992; D. M. P. Mingos, "The Application of Microwaves to the Processing of Inorganic Materials", British Ceramic Transactions, 91, 1992; G. Orth, "Mikrowellenerwärmung in der Industrie" RWE-Industrieforum, Essen, 1993 verwiesen.

Das Verfahren kann generell im Batch-Betrieb (absatzweise), semi-kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist das kontinuierliche Abdestillieren eines oder meh-

rerer flüchtiger Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum, wobei sowohl das Reaktionsprodukt Alkohol als auch das Reaktionsprodukt Isocyanatorganosilan separat oder zusammen abdestilliert werden können.

5

In eine bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Reaktionsraum in eine Destillationskolonne eingebracht, wobei eine Reaktivdestillation gebildet wird. Die schwersiedenden Reaktionsprodukte können im Sumpf der Kolonne -
10 unterhalb des Reaktionsraumes, die Leichtflüchtigen am Kopf der Kolonne - oberhalb des Reaktionsraumes abgenommen werden. Mittelfractionen können sowohl zwischen dem Reaktionsteil und dem Kopf der Kolonne als auch zwischen Reaktionsteil und dem Sumpf der Kolonne abgezogen werden.

15

Die Carbamatoorganosilane, insbesondere solche der allgemeinen Formel (2) werden bevorzugt in einem Temperaturbereich von 150-500°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 200-400°C, insbesondere in einem Bereich von 250-350°C unter Mikrowellenbe-
20 strahlung umgesetzt. Die Temperatur kann dabei alleine durch Mikrowelleneinstrahlung erreicht werden oder durch eine Kombination aus konventioneller Heizung und Mikrowellenstrahlung. Die konventionelle Heizleistung kann gleichzeitig oder sequenziell zur Mikrowelleneinstrahlung eingebracht werden. Des wei-
25 teren ist es möglich, die Mikrowellenheizung mit einer konventionellen Kühlung zu kombinieren, um bei Einhaltung einer vorgegebenen Temperatur eine höhere Mikrowellenstrahlungsintensität applizieren zu können.

30

Die Mikrowellenleistung wird so gewählt, dass unter den sonstigen Randbedingungen des Wärmehaushaltes der Reaktionszone, wie

Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr über Isolationsverluste, konventionelle Kühlung oder Heizung, Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr über die latente Wärme der Reaktionsmischung, Verdampfungskühlung der Reaktionsmischung, Kühlung oder Heizung durch Einspritzen kalter bzw. heisser inerter Gase bzw. Flüssigkeiten oder Reak-

5 tanden eine vorgewählte Reaktionstemperatur aufrechtgehalten werden kann.

Das Verfahren kann mit oder ohne Trägergas, z. B. Stickstoff, Wasserstoff, Luft, Edelgasen, wie Helium, Argon, Dämpfe kohlen-

10 stoffhaltiger Stoffe wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Oktan, Toluol, Dekalin, Tetralin durchgeführt werden, wobei die Trägerkomponente auch flüssig zugegeben werden kann und dann erst in der beheizten Zone unter Bildung eines Gasstromes verdampft. Mittels des Trägergases kann erreicht werden, die Reak-

15 tionsmischung zu verdünnen, zu heizen oder zu kühlen, Feststoffe zu fluidisieren und/oder zu transportieren und definierte Strömungsverhältnisse einzustellen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einem Druckbereich von 0.01 - 100 bar, besonders bevorzugt bei 0.5 - 40 bar, insbesondere in einem Bereich von 1-10 bar durchgeführt

Das erfindungsgemäße Verfahren birgt gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren den großen Vorteil, dass

25 die gewünschten Produkte in hohen Reinheiten in einem einfachen nachgelagerten Destillationsschritt in hoher Reinheit (>97 %) gewonnen werden können. Die Bildung, der bei hohen thermischen Belastungen beobachteten sechsgliedrigen Isocyanurate, wird

30 durch das vorliegende Verfahren praktisch vollständig vermieden.

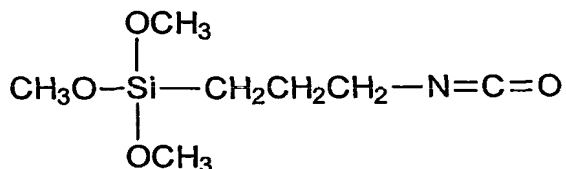
In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Reaktionsraum, in dem die Mikrowelleneinstrahlung erfolgt (Mikrowellenreaktionsraum), eine Reaktionszone nachgeschaltet (Nachreaktionszone) optional enthaltend einen
5 heterogenen Katalysator.

Da Gase dichtebedingt nur in einem sehr geringen Maße Mikrowellenstrahlung absorbieren, kann das Verfahren vorteilhaft mit einer Nachreaktionszone versehen werden, in der das in der Mikrowellenbestrahlungszone teilweise oder vollständig verdampfte
10 Gemisch enthaltend Carbamatorganosilan-Dampf weiter zu Isocyanatorganosilanen umgesetzt werden. Besonders bevorzugte Ausgestaltungen der Nachreaktionszone sind mit einem heterogenen Katalysator gefüllte Gasphasenreaktoren, wobei die heterogenen Katalysatoren ausgewählt werden aus den oben genannten Ausführungsformen optional aufgebracht auf die oben genannten Trägermaterialien.
15

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens und sind in keiner Weise als Einschränkung zu betrachten.
20

Vergleichsbeispiel:

Herstellung von γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan



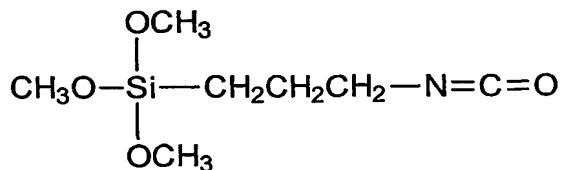
25 20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurden mit 2 g Fe_2O_3 -Katalysator in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und

Kopfkondensator mit einem Ölbad sehr schnell auf 225°C erhitzt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 60 min wurde kein Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende Zusammensetzung:

- 5 96 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan
- 0,9 Gew.-% γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan
- 0,5 Gew.-% Methanol
- 2,6 Gew.-% Nebenprodukte

10 Beispiel 1:

Herstellung von γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan mit Mikrowellenbestrahlung



15

20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurde in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und Kopfkondensator in einem Mikrowellenofen mit 300 W Mikrowellenleistung (Frequenz 2,45 GHz) bestrahlt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 5 min stieg die

- 20 Kopftemperatur auf 218°C. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch beendet. Es wurden 0,7 ml Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende Zusammensetzung:

90 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan
6,1 Gew.-% γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

- 25 3,9 Gew.-% Nebenprodukte

Eine GC-Analyse des Kopfkondensates ergab folgende Zusammensetzung:

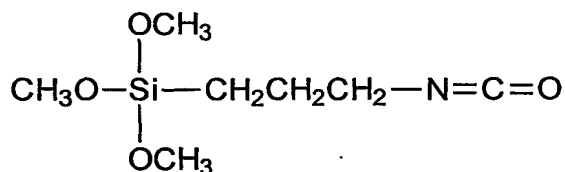
10 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan
3 Gew.-% γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

- 30 85 Gew.-% Methanol

Während im Vergleichsbeispiel nur 0,8 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 60 min umgesetzt wurden, werden im erfindungsgemäßen Beispiel 2,6 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 5 min umgesetzt (40fache Reaktionsgeschwindigkeit)

Beispiel 2:

Herstellung von γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan mit Mikrowellenbestrahlung



20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurden mit 2 g Fe_2O_3 -Katalysator in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und Kopfkondensator in einem Mikrowellenofen mit 300 W Mikrowellenleistung (Frequenz 2,45 GHz) bestrahlt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 4 min stieg die Kopf­temperatur auf 165°C. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch beendet. Es wurden 1,7 ml Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende Zusammensetzung:

85 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan

12,5 Gew.-% γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

2,5 Gew.-% Nebenprodukte

Eine GC-Analyse des Kopfkondensates ergab folgende Zusammensetzung:

25 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan

16 Gew.-% γ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

55 Gew.-% Methanol

Während im Vergleichsbeispiel nur 0,8 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 60 min umgesetzt wurden, werden im erfindungsgemäßen Beispiel 4 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 4 min umgesetzt (75fache Reaktionsgeschwindigkeit). Während
5 im Vergleichsbeispiel fast 300% des Zielproduktes an Nebenprodukten gebildet wird liefert das erfindungsgemäße Verfahren nur einen Nebenproduktanteil von weniger als 20%.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatorganosilanen durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1)



wobei

R einen einwertigen C₁-C₁₀-Alkylrest,

R¹ einen zweiwertigen C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest und

R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl- Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyrest bedeuten,

durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen der allgemeinen Formel (2)



hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Thermolyse in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Katalysator in
5 homogener Form vorliegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Katalysator eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend lösliche Zinn-, Blei-, Cadmium-, Antimon-, Wismut-, Titan-,
10 Zirkonium-, Niob-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Nickel-, Kupfer-, Zinkverbindungen und lösliche organische Stickstoffbasen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem als Katalysator
15 eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend 1,4-Diazabicyklo(2,2,2)oktan, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat, Dibutylzinndiacetat und Dimthylzinndichlorid eingesetzt wird.

20 7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Katalysator in heterogener Form vorliegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Metalle und/oder Verbindungen enthaltend Elemente
25 ausgewählt aus der Gruppe Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La und Lanthanide, Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd, Fe, N, O, B, C, oder Mischungen und Legierungen enthaltend die
30 vorgenannten Elemente verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Oxide, Hydroxyde, Hydroxid-oxide, Mischoxide, Acetate, Formiate, Oxalate, Tartrate, Citrate, Nitrate, Carbonate oder Mischungen der vorgenannten

5 Verbindungen eines oder mehrerer Elemente ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La und Lanthanide, Pd, Pt, Rh, Ag, Au, Cd verwendet werden.

10

10. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , BaO, CaO, MgO, CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO, V_2O_4 , MnO_2 , NiO, 15 In_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO, Co_3O_4 , $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$, MgO/CsOH, MgO/NaOH, Aluminosilicate, Zeolithe, Cordierit der Zusammensetzung $2 \text{MgO} * 2 \text{Al}_2\text{O}_3 * 5 \text{SiO}_2$, Heteropolysäuren, Kohlenstoff, Übergangsmetall-nitride, -boride, -silicide, carbide verwendet werden.

20

11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren auf einem Träger aufgebracht werden.

12. Verfahren nach Anspruch 7 bis 11 dadurch gekennzeichnet, 25 dass als Katalysatorträger inerte refraktorische Materialien eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 7 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatorträger oxidische- und nichtoxidische 30 Keramik, SiO_2 , Kohlenstoff, Aluminosilikate, Magnesium-Aluminosilikate oder beständige metallische Werkstoffe eingesetzt

werden.

14. Verfahren nach Anspruch 7 bis 13 dadurch gekennzeichnet,
dass die Katalysatorträger in Form unregelmäßiger Granulate,
5 Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, Zylinder, Trilobs oder
Monolithe eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass dem Mikrowellenreaktionsraum ein
10 Gasphasenreaktor enthaltend einen heterogenen Katalysator
nachgeschaltet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F7/08 C07F7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 649 850 A (OSI SPECIALTIES INC; OSI SPECIALTIES, INC) 26 April 1995 (1995-04-26) cited in the application the whole document	1-15
A	EP 1 010 704 A (DEGUSSA AG) 21 June 2000 (2000-06-21) cited in the application the whole document	1-15
A	US 6 008 396 A (SHERIDAN ET AL) 28 December 1999 (1999-12-28) cited in the application the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

31/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroeter, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013724

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0649850	A	26-04-1995	US 5393910 A	28-02-1995
			DE 69416236 D1	11-03-1999
			DE 69416236 T2	02-06-1999
			EP 0649850 A1	26-04-1995
			JP 2855113 B2	10-02-1999
			JP 10036378 A	10-02-1998
			JP 2686420 B2	08-12-1997
			JP 7258273 A	09-10-1995
EP 1010704	A	21-06-2000	DE 19857532 A1	15-06-2000
			EP 1010704 A2	21-06-2000
			JP 2000178286 A	27-06-2000
			US 2002016486 A1	07-02-2002
US 6008396	A	28-12-1999	BR 9801383 A	01-06-1999
			DE 69822023 D1	08-04-2004
			DE 69822023 T2	30-09-2004
			EP 0870769 A2	14-10-1998
			JP 10287685 A	27-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013724

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F7/08 C07F7/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 649 850 A (OSI SPECIALTIES INC.; OSI SPECIALTIES, INC) 26. April 1995 (1995-04-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	EP 1 010 704 A (DEGUSSA AG) 21. Juni 2000 (2000-06-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
A	US 6 008 396 A (SHERIDAN ET AL) 28. Dezember 1999 (1999-12-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stroeter, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013724

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0649850	A	26-04-1995	US	5393910 A	28-02-1995
			DE	69416236 D1	11-03-1999
			DE	69416236 T2	02-06-1999
			EP	0649850 A1	26-04-1995
			JP	2855113 B2	10-02-1999
			JP	10036378 A	10-02-1998
			JP	2686420 B2	08-12-1997
			JP	7258273 A	09-10-1995
EP 1010704	A	21-06-2000	DE	19857532 A1	15-06-2000
			EP	1010704 A2	21-06-2000
			JP	2000178286 A	27-06-2000
			US	2002016486 A1	07-02-2002
US 6008396	A	28-12-1999	BR	9801383 A	01-06-1999
			DE	69822023 D1	08-04-2004
			DE	69822023 T2	30-09-2004
			EP	0870769 A2	14-10-1998
			JP	10287685 A	27-10-1998